Beiträge

zur

Kenntniss der Alkyloxalsäuren und der Alkyloxalaether.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg

vorgelegt von

Fritz Schoenfeld
aus Mannheim.

Bonn,
Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.
1887.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0131

Bekanntlich bilden die zweibasischen Säuren zwei Reihen von Salzen, neutrale und saure Salze, ebenso zwei Reihen von Aether, neutrale und saure Aether, letztere werden als Aethersäuren bezeichnet. Nur von wenigen organischen zweibasischen Carbonsäuren sind Aethersäuren bekannt geworden. Ihre Darstellung bietet gewisse Schwierigkeiten dar, weil sie meist sich sehr leicht in die Säuren und die Alkohole zurückverwandeln, sowie sie mit Wasser in Berührung kommen, und sich nicht unzersetzt destilliren, also nicht durch Rectification rein gewinnen lassen. Im Gegensatz hierzu können die neutralen Aether auf verschiedene Weise sehr leicht gewonnen werden und aus ihnen sind Salze der Aethersäuren ohne besondere Schwierigkeiten durch partielle Zerzetzung leicht darstellbar.

Von den zweibasischen Carbonsäuren ist die Oxalsäure die einfachste und eine der am längsten bekannten. Die Oxalsäure, die Verbindung zweier Carboxylgruppen, zeigt in vieler Hinsicht ganz besonders interessante und originelle Eigenschaften. Aus Wasser crystallisirt die Oxalsäure unter Bindung von zwei Molecülen Wasser, die man gewöhnlich als Crystallwasser auffasst. Bei längerem Stehen an der Luft oder im Exsiccator, rascher beim Erhitzen auf 100 °, verliert sie ihr Crystallwasser und geht in wasserfreie sublimirbare Oxalsäure über, welche dann wiederum energisch wasserentziehend wirkt. So lässt sich die Oxalsäure, wie Anschütz[1]) zeigte, mit Erfolg als Condensationsmittel anwenden. Benzaldehyd und Dimethylanilin mit entwässerter Oxalsäure auf

1) Berl. Ber. (1884) **17** 1078.

110° erhitzt liefern glatt Leucomalachitgrün, Phtalsäureanhydrid und Resorcin geben Fluoresceïn u. s. w. Die wasserfreie Oxalsäure wirkt also bei einer Temperatur wasserentziehend, bei welcher die wasserhaltige Oxalsäure ihr Crystallwasser verliert. Schon lange vorher wurde die entwässerte Oxalsäure zur Darstellung der neutralen Oxalsäureaether mit Erfolg verwendet. Während im Allgemeinen die Aether der organischen Carbonsäuren nicht durch direkte Einwirkung der freien Säuren auf die entsprechenden Alkohole gebildet werden, sondern dazu die Anwesenheit einer starken anorganischen Säure, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, nöthig ist, macht die Oxalsäure in dieser Hinsicht eine Ausnahme. Löwig[1]) hat gezeigt, dass beim Erhitzen von überschüssiger entwässerter Oxalsäure mit Aethylalkohol Oxalsäurediaethylaether entsteht. Neben dem neutralen Oxalaether tritt bei der Destillation der Reactionsmasse Ameisenaether auf. Löwig nahm an, dass der Ameisenaether durch Zersetzung der zunächst gebildeten Aethersäure entstanden sei, offenbar nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ H \end{matrix} + CO_2.$$

Diese Annahme ist wohl recht plausibel, aber durchaus nicht die einzig mögliche, nicht einmal die nächstliegende. Man weiss, dass Oxalsäure beim Erhitzen in Ameisensäure und Kohlendioxyd zerfällt, und es war gar nicht undenkbar, dass aus dieser primärgebildeten Ameisensäure der Ameisensäureaethylaether herstammte. Den Beweis dafür, dass jedenfalls der grösste Theil des Ameisenaethers, der bei der Destillation von Aethylalkohol mit entwässerter Oxalsäure entsteht, durch Zersetzung der Aethyloxalsäure gebildet wird, erbrachte Anschütz[2]). Es gelang ihm nämlich zu zeigen, dass bei der Einwirkung von Aethylalkohol auf entwässerte Oxalsäure

1) J. pr. Ch. **83** (1861) 129.
2) Berl. Ber. **16** (1883) 2413.

in der That, neben dem neutralen Oxalsäureaethylaether, Aethyloxalsäure auftritt, die sich, wenn man besondere Vorsichtsmassregeln beobachtet, vom Oxalaether trennen und rein gewinnen lässt. Bei der Destillation der Aethyloxalsäure unter gewöhnlichem Druck zersetzt sie sich vollständig unter Bildung von Ameisenaether, Oxalaether, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Anschütz unterzog ich mich der Aufgabe die Alkyloxalsäuren näher zu untersuchen. Diese Untersuchung zog die Darstellung mehrerer homologer Oxalaether, sowie einer Reihe von Phenyloxaminsäureaethern nach sich, ferner das Studium der Einwirkung einiger Alkoholate auf Oxalaether, der Einwirkung von Alkyloxalsäuren auf Kaliumacetat und der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die homologen Oxalaether.

Die nachfolgende Abhandlung zerfällt demnach in vier Abschnitte:

I. Die Alkyloxalsäuren.
II. Die Bildung der Kaliumsalze der Alkyloxalsäuren.
III. Die Phenyloxaminsäurealkylaether.
IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkyloxalaether.

I. Die Alkyloxalsäuren.

1. Aethyloxalsäure $\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

156 g entwässerte Oxalsäure und 200 g absoluter Aethylalkohol wurden zusammen gemischt und auf 135° erhitzt, wobei ein Teil des Alkohols abdestillirte. Nach dem Erkalten wurde von der ausgeschiedenen Oxalsäure abgegossen und im Vacuum fractionirt.

Fract.		Siedepunkt	Druck	Gewicht
I.	Vorlauf	bis 86°	15 mm	16 g
II.	Oxalaether	86—90°	15 mm	12 g
III.	Oxalaether und Aethyloxalsäure . . .	90—115°	12 mm	58 g
IV.	Aethyloxalsäure	115—116°	13 mm	26 g
	Rückstand	—	—	3 g

Bei einmaligem Ausfractioniren resultirt folglich sofort eine beträchtliche Quantität reiner unter 13 mm Druck constant bei 115—116° siedender Aethyloxalsäure, welche die früher von Anschütz beschriebenen Eigenschaften besitzt.

Anschütz fand den Siedepunkt der Aethyloxalsäure bei 117° unter 15 mm Druck und für den Aethyloxalaether den Siedepunkt 87—88° unter 16 mm Druck. Er beschreibt die Aethyloxalsäure als eine wasserhelle, etwas schwerer als Oxalaether bewegliche Flüssigkeit, welche stark sauer reagirt und das specifische Gewicht besitzt: $d\,\frac{20}{4} = 1{,}2175$.

Bereits oben wurde erwähnt, dass Anschütz bei der Destillation der Aethyloxalsäure neben Ameisensäureaethylaether auch Oxalsäurediaethylaether erhielt, woraus folgt, dass bei diesem Versuch zwei Reactionen nebeneinander verlaufen, wie es die folgenden Gleichungen versinnlichen:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ H \end{array} + CO_2$$

$$2 \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + CO_2 + CO + H_2O.$$

Bei der Darstellung des Aethyloxalaethers ist die Aethyloxalsäure offenbar das erste Produkt der Reaction und aus ihr entsteht der Oxalaether durch fortschreitende Aetherificirung. Es schien zunächst geboten, zu untersuchen, ob man nicht auch umgekehrt durch partielle Zersetzung des Oxalsäureaethylaethers mit Wasser zur Aethyloxalsäure gelangen könnte. Der neutrale Aethyloxalaether wurde mit der berechneten Menge Wasser in Röhren eingeschmolzen und längere Zeit bis auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Wasser verschwunden und etwas Oxalsäure ausgeschieden. Bei der Destillation unter vermindertem Druck zeigte sich, dass in der That Aethyloxalsäure gebildet worden war. Die Bildung der Aethyloxalsäure können wir durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + C_2H_5OH.$$

Die Aethyloxalsäure zerfällt mit Wasser sehr schnell und quantitativ in Oxalsäure und Aethylalkohol.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array} + 3H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} . 2H_2O + C_2H_5OH.$$

Eine Probe der durch Zersetzen des neutralen Aethers mit Wasser dargestellten Aethyloxalsäure wurde auf diese Weise analysirt.

0,4878 g Aethyloxalsäure ergaben 0,5226 g crystallisirte Oxalsäure.

Berechnet für $\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOH\end{matrix}$	Gefunden
106,78 pCt.	107,13 pCt.

2. Methyloxalsäure $\begin{matrix}COOCH_3\\COOH.\end{matrix}$

Bei weitem schwieriger als die Aethyloxalsäure lässt sich die Methyloxalsäure darstellen durch Einwirkung von wasserfreier Oxalsäure auf Methylalkohol. Mehrere Versuche misslangen vollständig. Dazu wird die Destillation grösserer Mengen Methyloxalaethers unter vermindertem Druck erschwert durch das leichte Erstarren des Methyloxalaethers, dessen Siedepunkt unter 13 mm Druck bei 66° C. liegt.

Dargestellt war derselbe zuerst von Erlenmeyer[1]).

Bei der Darstellung dieser Aethersäuren darf nur reine Oxalsäure verwendet werden, unreine, besonders schwefelsäurehaltige, führt sicher zu Misserfolgen.

Trotz aller Schwierigkeiten, die sich in den Weg legten, gelang es schliesslich doch, die Reaction so zu leiten, dass beim Ausfractioniren unter vermindertem Druck die Methyloxalsäure isolirt werden konnte, allein die Ausbeute war jedesmal sehr wenig zufriedenstellend. Methylalkohol wurde mit der doppelten berechneten Menge trockener Oxalsäure am Rückflusskühler erhitzt, bis sich beinahe alle Oxalsäure gelöst hatte. Der nach dem Erkalten sich bildende harte Kuchen wurde schnell gepulvert und im Vacuum destillirt, soviel überzutreiben war, um die viele überschüssige Oxalsäure möglichst los zu werden. Hierauf wurde das ganze Destillat dem Fractioniren im Vacuum unterworfen.

1) J. pr. Ch. **27** (1874) 572.

Fract.	Siedepunkt	Druck	Temp. des Bades
I.	66— 76°	13 mm	105°
II.	76— 84°	14,5 mm	100°
III.	84— 86°	16 mm	100°
IV.	86— 96°	16 mm	108°
V.	96—120°	20 mm	130°

Da noch immer überschüssige Oxalsäure vorhanden war, so wurden die drei letzten Fractionen mehrmals destillirt, wobei die Oxalsäure schliesslich grösstenteils im Destillationsgefäss zurückblieb. Bei 66° unter 11 mm Druck siedete der Methyloxalaether, dann stieg die Temperatur langsam und bei 107—108° unter 11 mm Druck ging ein zweiter Körper über, welcher dann noch mehrmals ausfractionirt wurde.

Die neue Verbindung erstarrte beim Erkalten wie der neutrale Methylaether und sah diesem sehr ähnlich, schmilzt aber schon bei Handwärme, während der neutrale Oxalsäuremethylaether bei 51° schmilzt und viel niedriger siedet. Die durch die Analysen gefundenen Zahlen stimmten mit den für die Methyloxalsäure berechneten überein.

I. 0,1952 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,2486 CO_2 und 0,0628 H_2O.

II. 0,1522 g Substanz ergaben, ebenso verbrannt, 0,1928 CO_2 und 0,0581 H_2O.

Berechnet für $C_3O_4H_4$		Gefunden I.	II.	
C	34,62 pCt.	34,73	34,55	pCt.
H	3,85 „	3,57	3,24	„
O	61,54 „	—	—	

Trotz wiederholten Destillirens der Substanz konnte ich keine besser stimmenden Analysen erhalten, da die Methyloxalsäure, wie es scheint, durch Destillation nicht vollständig von der Oxalsäure befreit werden kann. Die später beschriebene Bildung von methyloxalsaurem Kalium aus dieser Substanz und Kaliumacetat macht es indessen zweifellos, dass

die von mir analysirte Verbindung in der That Methyloxalsäure war. Bei dem Versuch, die Methyloxalsäure durch Zersetzen des neutralen Aethers mit Wasser darzustellen, gelangte ich nicht zu dem gewünschten Resultate.

3. n-Propyloxalsäure $\begin{matrix} COOCH_2.CH_2.CH_3 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

Der n-Propyloxalaether ist von Cahours[1]) zuerst dargestellt worden und zwar ebenfalls durch Erhitzen von entwässerter Oxalsäure mit n-Propylalkohol.

Cahours und Demarçay[2]) zeigten später, dass sich der primäre Propylalkohol bei weitem leichter mit Oxalsäure aetherificirt als der secundäre Propylalkohol, so dass sie Oxalsäure zur Trennung eines Gemenges der beiden Alkohole empfahlen. Cahours und Demarçay constatirten ferner, dass die verschiedenen Alkohole mit Oxalsäure erhitzt alle neben dem neutralen Alkyloxalaether den entsprechenden Ameisenaether bildeten und zwar um so reichlicher, je grösser die angewandte Menge der Oxalsäure war.

Zur Darstellung der n-Propyloxalsäure verfuhr ich folgendermassen: 200 g entwässerte Oxalsäure wurden mit 185 g n-Propylalkohol eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit, welche alsdann 208 g wog, im Vacuum fractionirt.

Fract.	Siedepunkt	Druck	Temp. des Bades	Gewicht
I.	100—102°	13,5 mm	120°	1,7 g
II.	102—103°	12,5 mm	121°	65,0 g
III.	103—110°	13 mm	123°	60,7 g
IV.	110—117°	16 mm	135°	32,7 g
V.	117—119°	12 mm	135°	26,8 g
			Summe	186,9 g

1) Bull. soc. chim. **21** (1874) 77.

2) Berl. Ber. **9** (1876) 1610 (Ref.).

Fraction V wurde ausfractionirt und hieraus 14,3 g einer unter 12 mm Druck bei 118° constant siedenden wasserhellen Flüssigkeit gewonnen, welche n-Propyloxalsäure war.

Die Elementaranalysen der Normalpropyloxalsäure lieferten folgende Resultate.

I. 0,1182 g Substanz ergaben 0,1965 CO_2 und 0,0682 H_2O.
II. 0,1933 g Substanz ergaben 0,3204 CO_2 und 0,1140 H_2O.
III. 0,2092 g Substanz ergaben 0,3473 CO_2 und 0,1200 H_2O.

Berechnet für $C_5O_4H_8$		Gefunden I.	II.	III.	
C	45,45 pCt.	45,33	45,25	45,28	pCt.
H	6,06 „	6,41	6,55	6,33	„
O	48,49 „	—	—	—	

Für das specifische Gewicht der n-Propyloxalsäure fand ich folgenden Wert: $d\frac{20}{4} = 1{,}1578$. Der n-Propyloxalaether, dessen Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 210—211° liegt, destillirt im Vacuum unter 12 mm Druck bei 99—100° über.

Die von mir ausgeführten Bestimmungen des specifischen Gewichts desselben ergaben:

$$d\frac{20}{4} = 1{,}01805$$

$$d\frac{20}{4} = 1{,}01831$$

Im Mittel = 1,01818

Cahours fand für das specifische Gewicht des n-Propyloxalaethers bei 22° den Wert 1,018.

4. Isopropyloxalsäure $\begin{matrix} COOCH(CH_3)_2 \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

Bei der Darstellung der Isopropyloxalsäure änderte ich in so fern die Versuchsbedingungen, als ich die Menge der entwässerten Oxalsäure beträchtlich vermehrte. Ich nahm

nämlich entwässerte Oxalsäure und Isopropylalkohol in solchem Mengenverhältniss, dass auf 3 Molecüle Isopropylalkohol je ein Molecül neutraler und ein Molecül saurer Oxalaether entstehen konnten und ausserdem noch so viel überschüssige Oxalsäure vorhanden war, dass alles bei der Aetherbildung auftretende Wasser gebunden wurde. Nach der Gleichung:

$$2\,\left|\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right. + 3C_3H_7.OH = \left|\begin{matrix}COOC_3H_7\\COOC_3H_7\end{matrix}\right. + \left|\begin{matrix}COOC_3H_7\\COOH\end{matrix}\right. + 3H_2O$$

entstehen 3 Molecüle Wasser, die zur Bindung $1^1/_2$ Molecüle Oxalsäure beanspruchen, also kommen auf 3 Molecüle Isopropylalkohol $3^1/_2$ Molecüle Oxalsäure zur Verwendung. Ich erhitzte demgemäss 50 g Isopropylalkohol mit 90 g entwässerter Oxalsäure auf dem Wasserbade so lange, bis sich fast alle Oxalsäure gelöst hatte.

Nach dem Erkalten wurde von der ausgeschiedenen Oxalsäure abgegossen und die 62 g wiegende Flüssigkeit im Vacuum fractionirt.

Fract.	Siedepunkt	Druck	Temp. des Bades	Gewicht
I.	bis 75°	13 mm	96°	4,8 g
II.	75— 87°	14 mm	110°	12,3 g
III.	87—108°	10 mm	125°	6,6 g
IV.	108—113°	12—13 mm	130°	35,9 g
			Summe	59,6 g

Bei nochmaligem Fractioniren wurden 15,6 g neutraler und 39,2 g saurer Aether herausgearbeitet. Erwartet wurden nach obiger Formel 48,3 g neutraler und 36,6 g saurer Aether.

Von dem Isopropyloxalaether $\left|\begin{matrix}COOCH(CH_3)_2\\COOCH(CH_3)_2\end{matrix}\right.$ ist bis jetzt nur der Siedepunkt bekannt, den Erlenmeyer[1])

1) Ann. Chem. **139** 229.

zu 190° angiebt. Ich fand, dass der reine Isopropyloxalaether unter gewöhnlichem Druck bei 193—194° und unter 12 mm Druck bei 84° siedet (Temperatur des Paraffinbades 109°). Zwei specifische Gewichtsbestimmungen ergaben folgende Werthe:

$$d\frac{20}{4} = 1{,}00389$$

$$d\frac{20}{4} = 1{,}00386.$$

Das Mittel aus den beiden Bestimmungen beträgt:

$$d\frac{20}{4} = 1{,}003875.$$

Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,2191 g Substanz lieferten mit CuO verbrannt 0,4392 CO_2 und 0,1639 H_2O.

Berechnet für $C_8O_4H_{14}$		Gefunden	
C	55,17 pCt.	54,67	pCt.
H	8,05 „	8,31	„
O	36,78 „	—	—

Die Isopropyloxalsäure ist eine farblose Flüssigkeit, etwas schwerer beweglich wie der neutrale Aether; sie siedet unter 12—13 mm Druck unzersetzt bei 113° (Temperatur des Paraffinbades 130°) und besitzt das specifische Gewicht $d\frac{20}{4} = 1{,}16574$.

Wenn die Isopropyloxalsäure unter gewöhnlichem Druck destillirt wird, so zersetzt sie sich in Isopropyloxalaether, Ameisensäureisopropylaether, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Die Elementaranalysen der Isopropyloxalsäure ergaben folgendes Resultat:

I. 0,3434 g Substanz ergaben mit CuO verbrannt 0,5692 CO_2 und 0,1959 H_2O.

II. 0,2432 g Substanz ergaben 0,4022 CO_2 und 0,1353 H_2O.

Berechnet für $C_5O_4H_8$		Gefunden I.		II.	
C	45,45 pCt.	45,24	pCt.	45,10	pCt.
H	6,06 „	6,33	„	6,18	„
O	48,49 „	—		—	

5. Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf Isobutylalkohol und auf Amylalkohol.

Versuche auf dieselbe Weise wie die vier beschriebenen Alkyloxalsäuren auch die Isobutyl- und die Amyloxalsäure zu gewinnen führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

a. Oxalsäure und Isobutylalkohol.

250 g entwässerte Oxalsäure wurden mit 250 g Isobutylalkohol übergossen und erwärmt, bis die Oxalsäure in Lösung gegangen war. Nach dem Erkalten der Reactionsflüssigkeit schieden sich 178 g Oxalsäure aus. Die abgegossene, 267,5 g wiegende Flüssigkeit wurde unter stark vermindertem Druck destillirt. Hierbei trat, als die Temperatur des Bades 145° erreicht hatte, eine langandauernde Zersetzung ein, was sich an dem veränderten Manometerstand deutlich wahrnehmen liess. Als schliesslich der Druck im Apparat anfing wieder constant zu werden, destillirte der Isobutyloxalsäureaether über. Aus der nachfolgenden Tabelle ergiebt sich, dass ein ganz beträchtlicher Verlust mit der Operation verbunden war.

Fract.	Siedepunkt	Druck	Temp. des Bades	Gewicht
			abgegossenes Wasser	7,5 g
I.	bis 72°	17 mm	110°	36,5 g
II.	72—128°	26 mm	145°	13,4 g
III.	123°	17 mm	145°	144,2 g
			Summe	201,6 g

Verlust während der Destillation 65,9 g.

Derselbe rührte offenbar von der Zersetzung der zunächst gebildeten Isobutyloxalsäure und gelöster Oxalsäure her.

Das eine flüssige Zersetzungsprodukt der Isobutyloxalsäure, der Ameisensäureisobutylaether verflüchtigte sich seines niedrigen Siedepunkts halber bei der lang andauernden Erhitzung unter vermindertem Druck fast vollständig. Bei der

nochmaligen Rectification unter gewöhnlichem Druck wurden 145,6 g reiner constant siedender Isobutyloxalaether erhalten. In den niedrig siedenden Fractionen machte sich der Geruch nach Ameisensäureisobutylaether bemerklich, ohne dass es gelungen wäre denselben (Siedepunkt 98 °) durch fractionirte Destillation von dem bei 108 ° siedenden Isobutylalkohol zu trennen. Den Oxalsäureisobutylaether hat bereits Cahours[1]) dargestellt; er fand den Siedepunkt desselben unter gewöhnlichem Druck bei 224—226 °, während ich den Siedepunkt bei 230—232 ° beobachtete. Unter 15 mm Quecksilberdruck siedet der Isobutyloxalaether bei 120 °.

b. Oxalsäure und Amylalkohol.

200 g Amylalkohol und 200 g entwässerte Oxalsäure wurden 3 Tage mit einander stehen gelassen; sodann eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit von der 145 g wiegenden ausgeschiedenen Oxalsäure abgegossen. Die untere Schicht bestand aus 5 g Wasser, welche abgelassen wurden, und die obere 236,5 g schwere wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

Fract.	Siedepunkt	Druck	Temp. des Bades	Gewicht
I.	bis 145°	gewöhnl. Druck		20,0 g
II.	„ 145°	17 mm	175°	30,5 g
III.	„ 145°	15 mm	155°	159,0 g
IV.	„ 143°	13,5 mm	155°	
			Rückstand	2,0 g
			Summe	211,5 g

Verlust während der Destillation 25,0 g.

Bei nochmaliger Rectification unter gewöhnlichem Druck wurden 164 g bei 262—265 ° siedender Oxalsäureamylaether erhalten, was einer Ausbeute von 62,7 pCt. des angewandten

1) Bull. soc. chim. **21** 358.

Amylalkohols entspricht. Unter 12 mm Druck siedet der Amyloxalaether bei 139°. Die Amyloxalsäure selber konnte trotz vielfach wiederholter Versuche unter teils geänderten Bedingungen nicht von mir erhalten werden. Dass Amyloxalsäure entstanden war, dafür spricht der Verlust bei der Operation, die langandauernde Zersetzung während des Erhitzens unter stark vermindertem Druck und die Beobachtung der Bildung von Ameisenaether. Auch Cahours und Demarçay[1]) geben an, dass sie bei der Darstellung des Amyloxalaethers aus Amylalkohol und Oxalsäure grosse Mengen von Ameisenaether erhalten hätten.

Aus dem geschilderten Verlaufe der beiden Destillationen der Einwirkungsprodukte von Isobutylalkohol und von Amylalkohol auf entwässerte Oxalsäure scheint demnach gefolgert werden zu müssen, dass die Siedepunkte von Isobutyloxalsäure und Amyloxalsäure auch unter vermindertem Druck höher liegen als die Zersetzungstemperaturen.

Die leichte Zersetzlichkeit der Alkyloxalsäuren wird noch dadurch erhellt, dass selbst die mit den grössten Vorsichtsmassregeln in Röhren eingeschmolzenen Aethyl-, n-Propyl- und Isopropyloxalsäuren nach ein- bis zweimonatlichem Aufbewahren Oxalsäure ausscheiden.

Tabelle der Alkyloxalaether und Alkyloxalsäuren.

	Siedepunkt unter gew. Druck	Siedep. u. vermdt. Druck	Druck	Diff.	Specif. Gewicht $^{20}/_{4}$	Differenz
Methyloxalaether .	163°	66°	11 mm	42°		
Methyloxalsäure . .	zersetzt sich	107—108°	11 mm			
Aethyloxalaether. .	186°	86—87°	13 mm	29°	1,08150 bei 18°	0,13600
Aethyloxalsäure . .	zersetzt sich	115—116°	13 mm		1,21750	
n-Propyloxalaether	210—211°	99—100°	12 mm	18°	1,01831	0,13945
n-Propyloxalsäure .	zersetzt sich	118°	12 mm		1,15776	(0,14)
Isopropyloxalaether	193—194°	84°	12 mm	29°	1,00388	0,16186
Isopropyloxalsäure	zersetzt sich	113°	12 mm		1,16574	(0,16)
Isobutyloxalaether.	230—232°	120°	15 mm			
Amyloxalaether . .	262—265°	139°	12 mm			

1) Bull. soc. chim. **27** 510.

II. Die Bildung der Kaliumsalze der Alkyloxalsäuren.

Es ist bekannt, dass man die alkyloxalsauren Salze durch partielle Zersetzung der neutralen Alkyloxalaether gewinnen kann. Von den hierbei gleichzeitig entstehenden neutralen oxalsauren Salzen lassen sich die alkyloxalsauren Salze durch Umcrystallisiren aus Alkohol, in welchem Lösungsmittel die letzteren leichter löslich sind, trennen. Allein auch aus den freien Alkyloxalsäuren kann man dieselben unschwer durch Einwirkung derselben auf essigsaure Salze erhalten.

A. Einwirkung von Alkyloxalsäuren auf Kaliumacetat.

Man fügt die aequivalente Menge der freien Alkyloxalsäuren zu einer Lösung von Kaliumacetat in Alkohol. Es findet hierbei ein doppelter Austausch statt; die Alkyloxalsäuren sind nämlich stärkere Säuren als die Essigsäure, sie entziehen derselben das Kalium unter Bildung von freier Essigsäure und alkyloxalsaurem Kalium.

1. Einwirkung von Aethyloxalsäure auf Kaliumacetat.

Zu 0,83 g in 6 g Aethylalkohol gelöstem Kaliumacetat wurde 1 g freie Aethyloxalsäure gefügt. Es entstand sofort ein dicker weisser, perlmutterglänzender Niederschlag vom Aussehen der alkyloxalsauren Salze, und ausserdem trat sofort ein starker Geruch nach Essigsäure auf. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und die Analyse ergab, dass aethyloxalsaures Kalium gebildet worden war.

I. 0,1050 g Substanz ergaben 0,0583 K_2SO_4.
II. 0,1829 g Substanz ergaben 0,1016 K_2SO_4.

Berechnet für	Gefunden	
$C_4O_4H_5K$	I.	II.
K 25 pCt.	24,89	24,90.

Das direkt abfiltrirte Salz wog 0,9 g, entsprach also 68 pCt. der möglichen Ausbeute. Der neutrale Oxalaether gab mit essigsaurem Kalium keine Spur von Niederschlag und auch nach dem Eindampfen fiel nichts aus.

2. Einwirkung von Methyloxalsäure auf Kaliumacetat.

Zu 0,3006 g in 7—8 g Methylalkohol gelöstem Kaliumacetat wurde 0,319 g Methyloxalsäure, welche ebenfalls in 12 g Methylalkohol gelöst war, gefügt. Es entstand nur eine geringe Trübung der Lösung, dagegen trat auch wieder der Geruch nach Essigsäure auf. Da dieselbe zu verdünnt schien, so wurde der Alkohol zum grössten Teil im Vacuum abdestillirt und der Rest, in welchem kleine Crystallflitter herumschwammen, in ein Becherglas gespült. Dasselbe wurde in einen Exsiccator gesetzt und zwei Tage darin stehen gelassen. Hiernach war beinahe die ganze Lösung verdunstet und Crystallblättchen in Menge auscrystallisirt. Dieselben wurden auf Filtrirpapier abgepresst, und die Analysen ergaben auf das methyloxalsaure Kalium stimmende Werte.

I. 0,1240 g Substanz lieferten 0,0750 g K_2SO_4.
II. 0,1811 g Substanz lieferten 0,1113 g K_2SO_4.

Berechnet für	Gefunden	
$C_3H_3O_4K$	I.	II.
K 27,46 pCt.	27,11	27,55.

3. Einwirkung von Isopropyloxalsäure auf Kaliumacetat.

Zu 1,1361 g in 23 g Aethylalkohol gelöstem Kaliumacetat wurde 1,534 g Isopropyloxalsäure gefügt. Die Lösung erhitzte

sich stark und ein feinblättriger Niederschlag fiel aus. Das Gefäss, in welchem die Reaction vor sich ging, wurde mit Eis gekühlt und sodann der Niederschlag kalt abfiltrirt. Ich erhielt 1,9697 g isopropyloxalsaures Kalium, was einer Ausbeute von 99,95 pCt. entspricht.

I. 0,1680 g Substanz lieferten 0,0853 g K_2SO_4.
II. 0,1960 g Substanz lieferten 0,0997 g K_2SO_4.

Berechnet für	Gefunden	
$C_5H_7O_4K$	I.	II.
K 22,94 pCt.	22,76	22,80.

B. Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf Alkyloxalaether.

Bei der Darstellung der Kalisalze der Alkyloxalsäuren, welche bekanntlich aus den neutralen Alkyloxalaethern durch partielle Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge erhalten werden können, bekam ich zu meinem Erstaunen bei der Einwirkung von Kaliumaethylat, in Aethylalkohol gelöst, auf n-Propyloxalaether, statt des erwarteten propyloxalsauren Salzes aethyloxalsaures Kalium. Erst etwas später wurde ich mit der Abhandlung von Salomon[1]) bekannt, welcher durch Einwirkung von Kaliummethylat auf Aethyloxalaether methyloxalsaures Kalium erhielt. Derselbe erklärt dies, indem er eine intermediäre Anhydridbildung annimmt, durch folgende Gleichungen:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CO \\ | \quad \diagdown O \\ CO \diagup \end{array} + 2C_2H_5.OH$$

$$\begin{array}{l} CO \\ | \quad \diagdown O \\ CO \diagup \end{array} + CH_3.OK = \begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ COOK. \end{array}$$

Im Juni 1886, als ich gerade die Untersuchungen über die Einwirkung der Alkoholate auf Alkyloxalaether abgeschlossen hatte, erfuhr ich von der im März 1885 ausgeführten

1) Berl. Ber. 8 (1875) 1509.

Arbeit von A. Koehler[1]), welcher ebenfalls eine Reihe von Untersuchungen über die Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf Alkyloxalaether angestellt hat. Derselbe hat festgestellt, dass die Einwirkung von Alkoholaten nach folgender Gleichung verläuft:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5.OK = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOK \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5 \\ \diagdown \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} O.$$

Ich habe nun eine ganze Reihe von Versuchen über diese Auswechselung der Alkyle angestellt.

1. Einwirkung von Kaliumaethylat auf Methyloxalaether.
2. Einwirkung von Kaliumaethylat auf n-Propyloxalaether.
3. Einwirkung von Kaliumaethylat auf Isobutyloxalaether.
4. Einwirkung von Kaliumaethylat auf Amyloxalaether.
5. Einwirkung von Kaliumpropylat auf Aethyloxalaether.
6. Einwirkung von Kaliumisobutylat auf Methyloxalaether.

1. Einwirkung von Kaliumaethylat auf Methyloxalaether.

Auf Methyloxalaether, welcher in Methylalkohol gelöst war, liess ich Kaliumaethylat, welches stark mit Aethylalkohol verdünnt war, einwirken. Das sofort ausfallende Salz wurde abfiltrirt und mit Aethylalkohol gewaschen. Alle die Kalisalze, welche in dieser Arbeit vorkommen, wurden vor der Analyse im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

I. 0,1048 g Substanz lieferten 0,0634 g K_2SO_4.

II. 0,1627 g Substanz aus Aethylalkohol umcrystallisirt lieferten 0,0992 g K_2SO_4.

Berechnet für		Gefunden	
$C_2H_5.C_2O_4K$	$CH_3.C_2O_4K$	I.	II.
K 25 pCt.	27,46 pCt.	27,12	27,33.

Ich hatte mithin methyloxalsaures Kalium erhalten. Köhler hat bei demselben Versuch aethyloxalsaures Kalium

1) Inaug.-Dissert. Königsberg. 1885.

erhalten, allerdings hat er wohl nicht den Methyloxalaether in Methylalkohol gelöst, wenigstens findet sich keine Angabe darüber vor.

2. Einwirkung von Kaliumaethylat auf n-Propyloxalaether.

Ich liess sowohl alkoholische Kalilauge, dargestellt durch einfaches Auflösen von Kalihydrat in Aethylalkohol, als auch Kaliumaethylat, dargestellt durch Einwirkung von Kalium auf Aethylalkohol, auf n-Propyloxalaether einwirken. Bei beiden Operationen erhielt ich aethyloxalsaures Kalium. Köhler[1]) erhielt hierbei ein Salz, von welchem die einzige Analyse, die er davon machte, einen Gehalt von 24,14 pCt. Kalium zeigte, während das aethyloxalsaure Kalium 25 pCt. Kalium beansprucht. Ein zweiter Versuch, den derselbe ausführte, wich in so fern von dem vorhergehenden ab, dass der Ester zunächst in Propylalkohol gelöst und dann erst das Alkoholat hinzugefügt wurde. Er erhielt hierbei ein Salz von 23,44 pCt. Kaliumgehalt.

I. 0,2021 g Substanz lieferten 0,1115 g K_2SO_4.
II. 0,2337 g Substanz aus Aethylalkohol umcrystallisirt lieferten 0,1291 g K_2SO_4.
III. 0,3023 g Substanz lieferten 0,1697 g K_2SO_4
IV. 0,1439 g Substanz aus Aethylalkohol umcrystallisirt lieferten 0,0797 g K_2SO_4

	Berechnet		Gefunden			
	$C_3H_7.C_2O_4K$	$C_2H_5.C_2O_4K$	I.	II.	III.	IV.
K	22,94 pCt.	25 pCt.	24,73	24,76	25,16	24,83.

3. Einwirkung von Kaliumaethylat auf Isobutyloxalaether.

Bei der Einwirkung von Kaliumaethylat, welches mit Aethylalkohol verdünnt war, auf Isobutyloxalaether erhielt

1) Inaug.-Diss. Königsberg. 1885.

ich wiederum aethyloxalsaures Kalium. Das ausgefallene Salz wurde erst lange Zeit mit kaltem Aethylalkohol ausgewaschen und dann analysirt.

I. 0,1719 g Substanz lieferten 0,0951 g K_2SO_4.
II. 0,1585 g Substanz lieferten 0,0881 g K_2SO_4.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_4H_9.C_2O_4K$	$C_2H_5.C_2O_4K$	I.	II.
K	21,19 pCt.	25 pCt.	24,80	24,92.

4. Einwirkung von Kaliumaethylat auf Amyloxalaether.

Auch bei der Einwirkung von, mit Aethylalkohol verdünntem, Kaliumaethylat auf Amyloxalaether erhielt ich aethyloxalsaures Kalium. Eine Analyse wurde von dem roh gefällten Salze, die andern nach dem Umcrystallisiren gemacht.

I. 0,1322 g Substanz lieferten 0,0730 g K_2SO_4.
II. 0,1417 g Substanz lieferten umcrystall. 0,0789 g K_2SO_4.
III. 0,1030 g „ „ „ 0,0569 g K_2SO_4.

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_5H_{11}.C_2O_4K$	$C_2H_5.C_2O_4K$	I.	II.	III.
K	19,69 pCt.	25 pCt.	24,75	24,96	24,76.

Ausserdem liess ich 1,2 g KOH in 45 g Aethylalkohol gelöst auf 5 g Amyloxalaether einwirken. Das ausgeschiedene Salz ergab ebenfalls auf aethyloxalsaures Kalium stimmende Werte.

0,2090 g Substanz lieferten 0,1164 g K_2SO_4 = 24.96 pCt. K.

5. Einwirkung von Kaliumpropylat auf Aethyloxalaether.

Zu 2 g Aethyloxalaether wurden 0,5 g Kalium, welches in 20 g n-Propylalkohol gelöst war, langsam zugetropft. Das ausgefällte Salz wurde wie sonst behandelt und analysirt.

I. 0,1955 g Substanz lieferten 0,1045 g K_2SO_4.
II. 0,3077 g Substanz lieferten 0,1664 g K_2SO_4.

III. 0,2207 g Substanz lieferten 0,1166 g K_2SO_4.
IV. 0,1318 g Substanz lieferten umcrystall. 0,0689 g K_2SO_4.
V. 0,1236 g Substanz a. d. Mutterlauge auscrystall. lieferten 0,0647 g K_2SO_4.
VI. 0,0842 g Substanz a. d. Mutterlauge auscrystall. lieferten 0,0436 g K_2SO_4.
VII. 0,1091 g Substanz nach dem Eindampfen der Mutterlauge auscrystall. lieferten 0,0570 g K_2SO_4.
VIII. 0,1331 g Substanz nach dem Eindampfen der Mutterlauge auscrystall. lieferten 0,0696 g K_2SO_4.

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_3H_7.C_2O_4K$	$C_2H_5.C_2O_4K$	Gemenge	I.	II.
K	22,94 pCt.	25 pCt.	23,93	24,06	24,24.

Gefunden					
III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
23,68	23,43	23,46	23,21	23,42	23,44 pCt.

Die Analysen II und VIII stammen von einer zweiten Darstellung des Salzes. Es hatte sich also ein Salz von einem Gehalt von 23,44 pCt. Kalium gebildet, wenn man das Mittel der Analysen III—VIII nimmt. Es ist dies genau dasselbe Gemenge, welches Köhler sowohl bei der Einwirkung von Kaliumpropylat auf Aethyloxalaether, als auch bei der Einwirkung von Kaliumaethylat auf den mit n-Propylalkohol verdünnten n-Propyloxalaether erhielt.

6. Einwirkung von Kaliumisobutylat auf Methyloxalaether.

19 g Methyloxalaether wurden in ungefähr 40 g Isobutylalkohol gelöst und 6,6 g Kalium, in 50 g Isobutylalkohol gelöst, hinzugefügt. Unter starkem Erhitzen entstand sofort ein dicker gallertartiger Niederschlag, welcher nicht zu filtriren war. Ein Teil wurde mit Aethylalkohol verdünnt und abfiltrirt. Die Hauptmasse aber wurde auf unglasirten Thontellern abgesogen und aus Aethylalkohol umcrystallisirt. Das Salz war

I. Tabelle der Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf Alkyloxalaether.

Autor	Kalium-alkoholat	Verdünnt mit	Oxalaether	Verdünnt mit	Resultat
1. Salomon	Methylat	Methylalkohol	Aethyloxalaether	—	Methyloxals. K.
2. Köhler	,,	,,	n-Propyloxalaether	—	,,
3. ,,	,,	n-Propylalkohol	,,	—	Gemenge 24,58 pCt. K.
4. ,,	Aethylat	Aethylalkohol	Methyloxalaether	—	Aethyloxals. K.
5. Schoenfeld	,,	,,	,,	Methylalkohol	Methyloxals. K.
6. Köhler	,,	,,	n-Propyloxalaether	—	Aethyloxals. K.
7. Schoenfeld	,,	,,	,,	—	,,
8. Köhler	,,	,,	,,	n-Propylalkohol	Gemenge 23,44 pCt. K.
9. Schoenfeld	,,	,,	Isobutyloxalaether	—	Aethyloxals. K.
10. ,,	,,	,,	Amyloxalaether	—	,,
11. Köhler	Propylat	n-Propylalkohol	Methyloxalaether	—	Propyloxals. K.
12. ,,	,,	,,	,,	Methylalkohol	Methyloxals. K.
13. ,,	,,	,,	Aethyloxalaether	—	Gemenge 23,42 pCt. K.
14. Schoenfeld	,,	,,	,,	—	,, 23,44 pCt. K.
15. ,,	Isobutylat	Isobutylalkohol	Methyloxalaether	Isobutylalkohol	,, 23,42 pCt. K.

II. Tabelle der Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf Alkyloxalaether.

Autor	Oxalaether	Verdünnt mit	Kaliumalkoholat	Verdünnt mit	Resultat
1. Köhler	Methylaether	—	Aethylat	Aethylalkohol	Aethyloxals. K.
2. Schoenfeld	,,	Methylalkohol	,,	,,	Methyloxals. K.
3. Köhler	,,	—	Propylat	Propylalkohol	Propyloxals. K.
4. ,,	,,	Methylalkohol	,,	,,	Methyloxals. K.
5. Schoenfeld	,,	Isobutylalkohol	Isobutylat	Isobutylalkohol	Gemenge 23,42 pCt. K.
6. Salomon	Aethylaether	—	Methylat	Methylalkohol	Methyloxals. K.
7. Köhler	,,	—	Propylat	Propylalkohol	Gemenge 23,42 pCt. K.
8. Schoenfeld	,,	—	,,	,,	,, 23,44 pCt. K.
9. Köhler	n-Propylaether	—	Methylat	Methylalkohol	Methyloxals. K.
10. ,,	,,	—	,,	Propylalkohol	Gemenge 24,58 pCt. K.
11. ,,	,,	—	Aethylat	Aethylalkohol	Aethyloxals. K.
12. Schoenfeld	,,	—	,,	,,	,,
13. Köhler	,,	n-Propylalkohol	,,	,,	Gemenge 23,44 pCt. K.
14. Schoenfeld	Isobutylaether	—	,,	,,	Aethyloxals. K.
15. ,,	Amylaether	—	,,	,,	,,

rötlich gelb gefärbt und selbst nach zweimaligem Umcrystallisiren hatte es diese Farbe kaum verändert. Aus der Mutterlauge liess sich der Rest des Salzes mit Aether gut ausfällen.

Die Analysen ergaben untereinander stimmende Werte, welche aber weder auf das methyl-, noch auf das isobutyloxalsaure Kalium passten. Es war also ein Gemenge von beiden Salzen.

I. 0,9169 g Substanz lieferten 0,4750 g K_2SO_4.
II. 0,2527 g Substanz lieferten umcrystall. 0,1322 g K_2SO_4.
III. 0,3595 g Substanz lieferten 0,1879 g K_2SO_4.

	Berechnet für			Gefunden		
	$C_4H_9.C_2O_4K$	$CH_3.C_2O_4K$	Gemenge	I.	II.	III.
K	21,19 pCt.	27,46 pCt.	23,93	23,37	23,45	23,43.

Ich habe nun zwei Tabellen (S. 26. 27) der Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf Alkyloxalaether folgen lassen; die erste geordnet nach den Alkoholaten und die zweite nach den Oxalaethern.

Aus allen diesen Versuchen von Köhler und mir geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass der Gang der Reaction von den als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dienenden Alkoholen geregelt wird, wie Köhler schon in seiner Arbeit hervorhebt. Ich hatte erwartet, dass das kohlenstoffärmere Radical das kohlenstoffreichere ersetzen würde, aber die Versuche 14 und 15 der Tabelle I zeigten, dass dem nicht so ist; und die Versuche 4 von Köhler und 5 von mir zeigen deutlich, dass der Gang der Reaction von dem Lösungsmittel, d. h. von dem Alkohol, welcher im Ueberschusse vorhanden ist, beeinflusst wird.

III. Phenyloxaminsäurealkylaether.

$$\begin{array}{l} COOR' \\ | \\ CONH.C_6H_5. \end{array}$$

Es ist bekannt, dass der Aethyloxalaether durch Ammoniak und durch Anilin in ähnlicher Art schrittweise zersetzt werden kann, wie durch die fixen Alkalien. Es entstehen je nach den Versuchsbedingungen folgende Substanzen:

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Oxaminsäureaethylaether
Oxamaethan

$$\begin{array}{l} CONH_2 \\ | \\ CONH_2 \end{array}$$

Oxamid

$$\begin{array}{l} CONH.C_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Phenyloxaminsäureaethylaether

$$\begin{array}{l} CONH.C_6H_5 \\ | \\ CONH.C_6H_5 \end{array}$$

Oxanilid.

Da ich versuchen wollte, ob mit Hülfe der Alkyloxalsäurechloride sich die höheren Alkyloxalsäuren leichter darstellen lassen, als durch direkte Einwirkung der Alkohole auf entwässerte Oxalsäure, so schien es mir zweckmässig die noch nicht bekannten entsprechenden Phenyloxaminsäureaether zunächst zu bereiten, um mich mit Hülfe dieser voraussichtlich gut characterisirten Verbindungen über den Verlauf der bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die neutralen Aether eintretenden Reaction rasch und bequem orientiren zu können. Nach dem, was über die Bildung des Phenyloxaminsäureaethylaethers bekannt ist, findet dieselbe leicht aus Oxalaether und Anilin in der Wärme statt. Dagegen durfte man hoffen, dass Anilin bereits in der Kälte sich leicht und energisch mit den Alkyloxalsäurechloriden umsetzen würde

unter Abscheidung von salzsaurem Anilin und Bildung der Phenyloxaminsäurealkylaether.

Wie ich im nachfolgenden Abschnitte zeigen werde, reagirt Phosphorpentachlorid auf die höheren Alkyloxalaether nicht ganz in der erwarteten Art. Ich habe desshalb auch die Phenyloxaminsäurealkylaether bei der Phosphorpentachloridreaction kaum benutzt, allein bei der leichten Darstellbarkeit dieser Substanzen und ihrem grossen Crystallisationsvermögen habe ich die Gelegenheit nicht vorübergehen lassen wollen, um die Reihe dieser Verbindungen, mit Hilfe der von mir in beträchtlichen Mengen bereiteten Alkyloxalaether, etwas zu vervollständigen. Der erste bekannte Phenyloxaminsäurealkylaether, der Aethylaether, ist von Klinger[1]) hergestellt worden. Derselbe verfuhr bei der Darstellung folgendermassen: Er erhitzte berechnete Mengen Anilin und Oxalaether 4 bis 5 Stunden zusammen am Rückflusskühler. Nach dem Erkalten zog er das erstarrte Reactionsprodukt mit warmem Alkohol so lange aus, bis die zurückbleibenden schwerlöslichen Oxanilidblättchen glänzend weiss erschienen. Aus der alkoholischen Lösung crystallisirte beim Verdunsten der bei 66—67° schmelzende Phenyloxaminsäureaethylaether aus. Bei der Darstellung der homologen Phenyloxaminsäurealkylaether verfuhr ich im wesentlichen ebenso. Da aber hierbei oft ausser Oxanilid noch andere, harzige Nebenprodukte entstehen, die das Auscrystallisiren der Aether sehr hemmen, und ausserdem einzelne Aether, wie der Isopropylaether und der Amylaether, so leicht in Alkohol löslich sind, dass sie nur schwierig wieder auscrystallisiren, so verfuhr ich desshalb später so, dass ich das erkaltete Reactionsprodukt mit warmem Petrolaether auszog. Hierdurch wurde es sowohl von dem Oxanilid, welches in Petrolaether unlöslich ist, als auch von den Harzen und Schmieren befreit, da dieselben auf dem Boden des Gefässes zurückblieben. Mit Ausnahme vom Methylaether, welcher kaum löslich in Petrolaether ist, fand diese Operation bei

1) Ann. Chem. **184** (1877) 264.

allen Aethern Anwendung. Ich führte von sämmtlichen erhaltenen Phenyloxaminsäureaethern Verbrennungen und Stickstoffbestimmungen aus, letztere sowohl nach der Methode von Dumas, als auch nach der Methode von Kjeldahl.

Die Kjeldahl'sche Methode oder vielmehr die Pflüger'sche Modification derselben gab mir sehr gute Resultate, aber die Zersetzung der Phenyloxaminsäureaether durch reine concentrirte rauchende Schwefelsäure allein nimmt lange Zeit in Anspruch, 18—24 Stunden. Selbst gute Glaskolben vertrugen das häufig nicht und sprangen.

Die Substanzen wurden also in ganz reiner rauchender Schwefelsäure gelöst und die Lösung gekocht, bis sie farblos geworden war. Die farblose Lösung wurde sodann in einen grossen Kolben gespült und das aus dem entstandenen schwefelsauren Ammonium mittelst Natronlauge in Freiheit gesetzte Ammoniak in vorgelegte Normalschwefelsäure destillirt. Es entsprachen 1 cc Schwefelsäure 1,404 mg Stickstoff. Die nicht mit Ammoniak neutralisirte Menge der vorgelegten Schwefelsäure ermittelte ich nach Pflüger's Vorschlag durch Versetzen mit Jodkaliumlösung, sowie einer Lösung von jodsaurem Kalium und Titration des ausgeschiedenen Jodes mittelst einer Lösung von Natriumhyposulfit.

1. Phenyloxaminsäuremethylaether. $\begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ CONH.C_6H_5. \end{matrix}$

Ganz reiner, mehrmals destillirter Methyloxalaether wurde mit etwas weniger als der berechneten Menge Anilin vier Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Durch zu weitgehende Einwirkung des Anilins schieden sich bald weisse Massen von Oxanilid, wie der Schmelzpunkt 245° zeigte, aus. Nach dem Erkalten war die Masse vollkommen erstarrt und wurde mit warmem Alkohol ausgezogen. Der Phenyloxaminsäureaether schied sich aus dem Filtrat von ungelöstem Oxanilid bald in gelblich-weissen, bei 114,5° schmelzenden Crystallen ab, die durch mehrmaliges Umcrystallisiren von dem anhän-

genden Oxanilid völlig befreit wurden. In Alkohol ist er leicht löslich und crystallisirt daraus in bis drei Millimeter grossen gelblichen Crystalltafeln. In Petrolaether, aus welchem er in kleinen, rein weissen Nadeln crystallisirt, ist er sehr schwer löslich.

I. 0,1026 g Subst. ergaben 0,2265 CO_2 und 0,0469 H_2O.

II. 0,1894 g Subst. ergaben 0,4177 CO_2 und 0,0862 H_2O.

III. 0,6066 g Subst. ergaben bei 749,5 mm Druck und 11,8° C. 40,6 cc N = 0,047544 g N.

IV. 0,6322 g Subst. verbrauchten nach der Kjeldahl'schen Methode 35,27 cc H_2SO_4 = 0,049519 g N.

Berechnet für		Gefunden			
$C_9H_9NO_3$		I.	II.	III.	IV.
C = 60,33	pCt.	60,21	60,14	—	—
H = 5,03	„	5,08	5,05	—	—
N = 7,82	„	—	—	7,84	7,83
O = 26,82	„	—	—	—	—

2. Phenyloxaminsäure-n-propylaether.

$$\begin{matrix} COOC_3H_7 \\ | \\ CONH.C_6H_5. \end{matrix}$$

Berechnete Mengen n-Propyloxalaether und Anilin wurden $4\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse mit heissem Alkohol ausgezogen. Aus der filtrirten Lösung schieden sich durchsichtige farblose Crystallnadeln aus, welche in Büschel gruppirt waren. Dieselben zeigten, durch mehrmaliges Umcrystallisiren aus Alkohol gereinigt, den Schmelzpunkt 92°. Der Aether ist leichtlöslich in Alkohol, etwas schwerer löslich in Petrolaether, aus welchem er in feinen Nadeln crystallisirt.

I. 0,2091 g Substanz ergaben 0,4878 CO_2 und 0,1201 H_2O.

II. 0,7305 g Substanz ergaben bei 754,5 mm Druck und 13° C. 49,3 cc N = 0,057226 g N.

III. 0,4956 g Substanz verbrauchten nach der Kjeldahl'schen Methode 23,97 cc H_2SO_4 = 0,0336538 g N.

IV. 0,4179 g Substanz verbrauchten nach der Kjeldahl'schen Methode 20,5 cc H_2SO_4 = 0,028782 g N.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{11}H_{13}NO_3$		I.	II.	III.	IV.
C = 63,77	pCt.	63,62	—	—	—
H = 6,28	„	6,38	—	—	—
N = 6,76	„	—	7,83	6,83	6,88
O = 23,19	„	—	—	—	—

3. Phenyloxaminsäureisopropylaether.

$$\begin{array}{l} COOC_3H_7 \\ | \\ CONH.C_6H_5. \end{array}$$

10 g Isopropyloxalaether wurden mit 5,2 g Anilin vier Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Da nach dem Erkalten der grösste Teil der Masse flüssig blieb, so wurde der flüssige Teil (11 g) von dem Oxanilid abgegossen und, als nach längerer Zeit nichts auscrystallisiren wollte, unter gewöhnlichem Druck bis 211 ° destillirt. Es ging ausser Isopropylalkohol noch unverändertes Anilin über (4,9 g). Da hierbei der stark auftretende Isonitrilgeruch eine Zersetzung anzeigte, so wurde die Destillation unterbrochen, der Rest mit Aether in ein kleineres Kölbchen gespült und im Vacuum destillirt.

Eine zähflüssige und gelbe Masse ging langsam zwischen 183—197 ° unter 17 mm Druck und bei 212 ° Temperatur des Paraffinbades über (5,5 g). Die halberstarrte Masse wurde aus der Vorlage mit Aether in ein Becherglas gespült. Der nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende flüssige Rückstand erstarrte nach mehrtägigem Stehen teilweise crystallinisch. Die von anhängender Feuchtigkeit durch Trocknen auf unglasirten Thontellern befreiten Crystalle schmolzen von 50—52 °. Aus Alkohol lässt sich der Aether schlecht umcrystallisiren, weil er darin zu leicht löslich ist, dagegen crystallisirt er aus Petrolaether sehr schön in langen weissen seideglänzenden Nadeln, welche bei 52,5 ° schmelzen. Die Ausbeute an Phenyloxaminsäureisopropylaether betrug gegen 45 pCt.

I. 0,0916 g Substanz ergaben 0,2141 CO_2 und 0,0565 H_2O.
II. 0,1522 g Substanz ergaben 0,3555 CO_2 und 0,0861 H_2O.
III. 0,1050 g Substanz ergaben bei 744 mm Druck und 14° C. 6,7 cc N = 0,007698 g N.
IV. 0,6565 g Substanz verbrauchten nach der Kjeldahl'schen Methode 31,5 cc H_2SO_4 = 0,044226 g N.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{11}H_{13}NO_3$		I.	II.	III.	IV.
C = 63,77	pCt.	63,74	63,70	—	—
H = 6,28	„	6,86	6,28	—	—
N = 6,76	„	—	—	7,33	6,74
O = 23,19	„	—	—	—	—

4. Phenyloxaminsäureisobutylaether.

$$\begin{array}{l} COOC_4H_9 \\ | \\ CONH.C_6H_5. \end{array}$$

Der Phenyloxaminsäureisobutylaether wurde genau so dargestellt, wie die vorhergehenden. Er ist leicht löslich in Alkohol, aus welchem er ähnlich wie der Methylaether in Tafeln crystallisirt. Aus Petrolaether crystallisirt er in kleinen weissen, bei 85,5° schmelzenden Blättchen. Unter stark vermindertem Druck ist er unzersetzt flüchtig, er siedet unter 12 mm Druck bei 193° (Temperatur des Paraffinbades 210°).

I. 0,1435 g Substanz ergaben 0,3454 CO_2 und 0,0940 H_2O.
II. 0,1679 g Substanz ergaben 0,3816 CO_2 und 0,1038 H_2O.
III. 0,3602 g Substanz ergaben bei 758,5 mm Druck und 16,8° C. 20,5 cc N = 0,023754 g N.
IV. 0,6630 g Substanz verbrauchten nach der Kjeldahl'schen Methode 30,47 cc H_2SO_4 = 0,0427798 g N.

Berechnet für		Gefunden			
$C_{12}H_{15}NO_3$		I.	II.	III.	IV.
C = 65,16	pCt.	65,64	65,28	—	—
H = 6,79	„	7,27	6,87	—	—
N = 6,33	„	—	—	6,59	6,45
O = 21,72	„	—	—	—	—

5. Phenyloxaminsäureamylaether. $\begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ | \\ CONH.C_6H_5. \end{matrix}$

Amyloxalaether wurde ebenso wie die andern Oxalaether mit Anilin vier Stunden am Rückflusskühler erhitzt, die Reactionsmasse sodann mit Alkohol, in welchem der Phenyloxaminsäureamylaether sehr leicht löslich ist, ausgezogen. In Petrolaether löst er sich ebenfalls leicht und crystallisirt daraus in kleinen verfilzten weissen Nadeln, welche nach mehrfachem Umcrystallisiren den Schmelzpunkt 50 ° zeigten. Von allen Phenyloxaminsäureaethern war der Amylaether am schwierigsten zu reinigen.

I. 0,0944 g Subst. ergaben 0,2303 CO_2 und 0,0651 H_2O.
II. 0,3921 g Subst. ergaben 0,9574 CO_2 und 0,2687 H_2O.
III. 0,2063 g Subst. ergaben 0,5022 CO_2 und 0,1405 H_2O.
IV. 0,2338 g Subst. ergaben bei 757 mm Druck und 12,8 ° C. 13,7 cc N = 0,016133 g N.
V. 0,5147 g Subst. verbrauchten nach der Kjeldahl'schen Methode 26,64 cc H_2SO_4 = 0,0317966 g N.

Berechnet für		Gefunden				
$C_{13}H_{17}NO_3$		I.	II.	III.	IV.	V.
C = 66,38	pCt.	66,53	66,59	66,41	—	—
H = 7,23	„	7,66	7,61	7,56	—	—
N = 5,96	„	—	—	—	6,90	6,17
O = 20,43	„	—	—	—	—	—

Schmelzpunkttabelle der Phenyloxaminsäureaether.

Phenyloxaminsäuremethylaether . . .	114,5 °
Phenyloxaminsäureaethylaether . .	66—67 °
Phenyloxaminsäure-n-propylaether . .	92 °
Phenyloxaminsäureisopropylaether . .	52,5 °
Phenyloxaminsäureisobutylaether . . .	85,5 °
Phenyloxaminsäureamylaether	50 °.

IV. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkyloxalaether.

Wie schon im vorhergehenden Abschnitte gesagt wurde, wollte ich die Alkyloxalsäurechloride bereiten, um mit ihrer Hülfe zu den höheren Alkyloxalsäuren zu gelangen, da dieselben auf dem gewöhnlichen Wege sich nicht bereiten liessen. Eine vorläufige Mitteilung über diese Reaction ist schon in den „Berliner Berichten" von Anschütz und mir[1]) veröffentlicht worden.

Das Aethyloxalsäurechlorid war zuerst von Henry[2]) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf aethyloxalsaures Kalium dargestellt worden. Richter[3]) erhielt dasselbe durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyloxalaether unter Abspaltung von Chloraethyl.

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COCl \end{matrix} + POCl_3 + C_2H_5Cl.$$

Ich nahm zuerst den Amyloxalaether in Angriff, da sich in einer Mitteilung von L. Roser[4]): „Synthese von Ketonsäuren" eine Angabe zur Bereitung des Amyloxalsäurechlorids findet. Es gelang demselben nicht, den „Chloroxalsäureamylaether" in reinem Zustande zu gewinnen.

Er sagt darüber Folgendes: „Der Chloroxalsäureamylaether hinterblieb als ein durch zufällige Verunreinigung

1) Berl. Ber. **19** 1442 (1886).
2) Berl. Ber. **4** 599 (1871).
3) Berl. Ber. **10** 2218 (1877). J. pr. Ch. **32** 1. (1885).
4) Berl. Ber. **14** 940 (1881).

braungefärbtes, an feuchter Luft rauchendes Liquidum, das sich beim Destilliren zum Teil zersetzte und durch Wasser in Salzsäure, Oxalsäure und Amylalkohol zerlegt wurde.“ L. Roser versuchte mit diesem Chlorid, Aluminiumchlorid, Benzol, Toluol, Naphthalin, o-Nitrotoluol Ketonsäuren darzustellen, ohne indessen zur Analyse ausreichende Mengen der Reactionsprodukte isoliren zu können. Obgleich Roser angab, dass sich das Amyloxalsäurechlorid bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzte, so wiederholte ich seinen Versuch dennoch, da ich hoffen konnte, dass bei der Destillation im Vacuum dasselbe unverändert übergehen würde.

1. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amyloxalaether.

Wenn die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amyloxalaether, beide Substanzen im Verhältniss gleicher Moleküle angewandt, wie beim Aethyloxalaether verliefe, so würde die Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

$$\begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ | \\ COOC_5H_{11} \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ | \\ COCl \end{matrix} + POCl_3 + C_5H_{11}Cl.$$

Bei Anwendung von 60 g Amyloxalaether und 50 g Phosphorpentachlorid ging die Reaction anscheinend glatt vor sich. Es entwickelten sich 1,8 g Salzsäure (durchschnittlich gegen 1,5 g) und bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wurden grosse Mengen von Phosphoroxychlorid isolirt. Dagegen konnte die Bildung von Amylchlorid nicht nachgewiesen werden. Die Amylradicale müssen also noch in dem Reactionsprodukte vorhanden sein, und da erstens kein Amylchlorid gebildet, ferner alles Phosphorpentachlorid in Reaction gegangen und grösstenteils in Phosphoroxychlorid übergeführt worden war, ferner der Kolben, in welchem die Reaction vor sich ging, nur um 4 g abgenommen hatte, so kam ich zu der Annahme, dass eines der beiden nur an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffatome des Amyloxalaethers durch zwei Chlor-

atome ersetzt worden sei und die Reaction nach folgender Gleichung verlaufe:

$$\begin{array}{l} COOC_5H_{11} \\ | \\ COOC_5H_{11} \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} COOC_5H_{11} \\ | \\ CCl_2OC_5H_{11} \end{array} + POCl_3.$$

Wie sich nachher gezeigt hat, geht die Reaction in der That in diesem Sinne. Der neue Aether, den man mit dem Namen Dichlorglycolsäurediamylaether[1] $\begin{array}{l} COOC_5H_{11} \\ | \\ CCl_2OC_5H_{11} \end{array}$ bezeichnen kann, siedet unter 13,5 mm Druck bei 151—152° und ist eine farblose Flüssigkeit, welche nicht den scharfen erstickenden Geruch der Säurechloride besitzt. Von dem unter demselben Druck bei 141° siedenden unveränderten Amyloxalaether ist er selbst durch ganz sorgfältiges Ausfractioniren nicht vollständig zu trennen, wesshalb auch die Analysen immer zu wenig Chlor ergeben. Die jetzt folgenden Analysen[2]) stammen von verschiedenen Darstellungen des Aethers her.

I. 0,5206 g Substanz ergaben 0,4545 AgCl.
II. 0,4629 g Substanz ergaben 0,3990 AgCl.

Berechnet für $\begin{array}{l} COOC_5H_{11} \\ \vert \\ CCl_2OC_5H_{11} \end{array}$		Gefunden	
		I.	II.
C	50,53 pCt.	—	—
H	7,72 „	—	—
Cl	24,91 „	21,60	21,32
O	16,84 „	—	—

III. 0,1913 g Substanz ergaben 0,3966 CO_2 und 0,1487 H_2O.
IV. 0,2168 g Substanz ergaben 0,1564 AgCl.
V. 0,2277 g Substanz ergaben 0,1683 AgCl.

1) Berl. Ber. **19** (1886) 1442.

2) Die Verbrennungen wurden im Kopfer'schen Rohre ausgeführt.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_3Cl_2$		Gefunden III.	IV.	V.
C	50,53 pCt.	53,68	—	—
H	7,72 „	8,63	—	—
Cl	24,91 „	—	17,85	18,29
O	16,84 „	—	—	—

VI. 0,1825 g Substanz ergaben 0,3565 CO_2 und 0,1371 H_2O.
VII. 0,1987 g Substanz ergaben 0,3808 CO_2 und 0,1461 H_2O.
VIII. 0,1088 g Substanz ergaben 0,0823 AgCl.
IX. 0,1217 g Substanz ergaben 0,0910 AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_3Cl_2$		Gefunden VI.	VII.	VIII.	IX.
C	50,53 pCt.	53,27	52,25	—	—
H	7,72 „	8,34	8,17	—	—
Cl	24,91 „	—	—	18,71	18,51
O	16,84 „	—	—	—	—

X. 0,1921 g Substanz ergaben 0,1404 AgCl.
XI. 0,2227 g Substanz ergaben 0,1645 AgCl.
XII. 0,2725 g Substanz ergaben 0,2108 AgCl.
XIII. 0,2465 g Substanz ergaben 0,1919 AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_3Cl_2$		Gefunden X.	XI.	XII.	XIII.
C	50,53 pCt.	—	—	—	—
H	7,72 „	—	—	—	—
Cl	24,91 „	18,08	18,28	19,13	19,23
O	16,84 „	—	—	—	—

Die niederen Fractionen enthalten noch weniger Chlor und mehr Kohlenstoff und Wasserstoff, wie die folgenden Analysen[1]) zeigen.

I. 0,2673 g Substanz vom Siedepunkt 141—145° bei 11 mm Druck ergaben 0,5495 CO_2 und 0,1985 H_2O.
II. 0,3318 g Substanz vom selben Siedepunkt ergaben 0,1823 AgCl.

1) Diese Verbrennungen wurden mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd ausgeführt.

III. 0,3155 g Substanz vom selben Siedepunkt ergaben 0,1695 AgCl.

IV. 0,2177 g Substanz vom Siedepunkt 142—146° bei 11 mm Druck ergaben 0,4405 CO_2 und 0,1606 H_2O.

V. 0,4346 g Substanz vom selben Siedepunkt ergaben 0,2417 AgCl.

VI. 0,4328 g Substanz vom selben Siedepunkt ergaben 0,2461 AgCl.

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	56,13	—	—	55,18	—	—
H	8,25	—	—	8,19	—	—
Cl	—	13,59	13,29	—	13,76	14,06

Gegen Wasser ist der Dichlorglycolsäurediamylaether ziemlich beständig; er lässt sich mit Wasser schütteln, ohne dass eine merkliche Erwärmung eintritt, und selbst nach mehrtägigem Stehen mit Wasser ist er anscheinend unverändert. Jedoch zeigt sich, dass er um eine beträchtliche Menge an Chlorgehalt abgenommen hat. So nahm ein Teil, welcher drei Tage lang mit Wasser halbstündlich geschüttelt wurde, um 2,5 pCt. Chlor ab, und wie man am Geruch und später bei der Destillation merken konnte, waren Amyloxalaether und durch weitergehende Einwirkung des Wassers Amylalkohol und Oxalsäure regenerirt worden.

Mit Anilin reagirt er sehr energisch bei starker Erhitzung unter Bildung von salzsaurem Anilin, in welches alles Chlor übergeführt werden kann. 23 g von einem Chlorgehalt von 18,3 pCt. ergaben 15,8 g salzsaures Anilin, berechnet waren 15,4 g. Ausser andern Produkten, die ich nicht näher untersuchte, bildet sich in geringer Menge der Phenyloxaminsäureamylaether. Die unter dem Siedepunkte des Amyloxalaethers liegenden, noch stark phosphoroxychloridhaltigen Fractionen, welche allenfalls gebildetes Amyloxalsäurechlorid enthielten, untersuchte ich nicht näher.

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf n-Propyloxalaether.

39 g n-Propyloxalaether wurden mit 50 g Phosphorpentachlorid 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das vorgelegte Wasser absorbirte 1,8 g HCl. Ich versuchte nun zuerst das etwa gebildete bei 46,5° siedende Propylchlorid unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade abzudestilliren. Da aber hierbei nichts überging, so wurde die Destillation im Vacuum fortgesetzt.

Fract.	Siedepunkt	Druck	Temp. des Bades	Gewicht
I.	38— 92°	90—10 mm	125°	40,5 g
II.	92—106°	10 mm	120°	6 g
III.	106—109°	10 mm	130°	12 g
IV.	111°	12 mm	135°	12 g
V.	110—117°	10 mm	138°	13,8 g
			Rückstand	1,5 g
		Erhaltene Salzsäure		1,8 g
			Summe	87,6 g
			Verlust	1,4 g

Die Analysen von Fraction IV ergaben, dass in ihr der erwartete Dichlorglycolsäuredi-n-propylaether[1]) $\begin{matrix} COOC_3H_7 \\ | \\ CCl_2OC_3H_7 \end{matrix}$ enthalten war.

I. 0,3399 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0,5291 CO_2 und 0,1957 H_2O.

II. 0,1460 g Substanz mit gebranntem Kalk geglüht lieferten 0,1744 g AgCl.

	Berechnet für $\begin{matrix} COOC_3H_7 \\ \vert \\ CCl_2OC_3H_7 \end{matrix}$	$\begin{matrix} COOC_3H_7 \\ \vert \\ COCl \end{matrix}$	Gefunden I.	II.
C	41,92	39,87 pCt.	42,45	—
H	6,12	4,65 „	6,39	—
Cl	31,00	23,59 „	—	29,55
O	20,96	31,89 „	—	—

1) Berl. Ber. **19** (1886) 1445.

Der Dichlorglycolsäuredi-n-propylaether lässt sich ebenso wie der entsprechende Amylaether nur schwierig von dem n-Propyloxalaether trennen, da wiederum die Siedepunkte sehr nahe zusammen liegen. Der Dichlorglycolsäuredi-n-propylaether siedet unter 12 mm Druck unzersetzt bei 111°; der n-Propyloxalaether siedet unter demselben Druck bei 99°. Der neue Aether ist eine farblose Flüssigkeit und verhält sich gegen Wasser und Anilin ebenso wie der entsprechende Amylaether. Beim Behandeln des, aus Fraction I unter gewöhnlichem Druck und bei guter Kühlung herausdestillirten, Phosphoroxychlorids mit Wasser blieben einige ganz geringe Tröpfchen einer öligen Flüssigkeit zurück, welche bei Vergleichung mit sofortig hergestelltem Propylchlorid als identisch im Geruch gefunden wurden. Ein Siedepunkt konnte wegen der geringen Menge nicht bestimmt werden.

Die anderen Fractionen habe ich nicht näher untersucht, und da die Zeit zu kurz war, ging ich auch nicht näher auf die Bildung des Propyloxalsäurechlorids ein, welches ja in wenn auch geringer Menge vorhanden sein musste, wie das Dasein des Propylchlorids zeigte.

A. Köhler[1]) erhielt das Propyloxalsäurechlorid bei der mehrtägigen Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den n-Propyloxalaether als eine wasserhelle an der Luft rauchende Flüssigkeit von unangenehmem Geruche und dem Siedepunkte 156—158°, welche durch Wasser in Oxalsäure, Alkohol und Salzsäure zersetzt wird.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Alkyloxalaether geht also so vor sich, dass ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome unter Bildung von Phosphoroxychlorid ersetzt wird:

$$\begin{array}{l} COOR' \\ | \\ COOR' \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} COOR' \\ | \\ CCl_2OR' \end{array} + POCl_3.$$

1) Inaug.-Diss. Königsberg 1885 p. 26.

Eine ähnliche Ersetzung des Sauerstoffs des Carbonyls durch Chlor ist kürzlich von A. Michael[1]) ausgeführt worden. Derselbe liess Phosphorpentachlorid auf Phenylacetat einwirken, wobei sich durch Ersetzen des Sauerstoffs des Carbonyls durch Chlor, Chlorirung und Abspaltung von Salzsäure das Trichlorphenoxyaethylen bildet.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ COOC_6H_5 \end{array} + 3PCl_5 = \begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CClOC_6H_5 \end{array} + POCl_3 + 2PCl_3 + 3HCl.$$

Die Alkyloxalaether sind insofern günstiger für diese Untersuchungen, weil mit ihren Carbonylgruppen keine kohlenstoffhaltigen Radicale durch Kohlenstoffbindung verbunden sind, bei welchen gleichzeitig Substitution des Wasserstoffs durch Chlor hätte erfolgen können. Man kann also den ersten Gang der Reaction verfolgen, ohne störende Nebenreactionen befürchten zu müssen.

Es ist bekannt, dass durch weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Aethyloxalsäurechlorid der Trichloressigsäureaethylaether entsteht. Ich dachte nun, dass man vielleicht umgekehrt durch Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf Trichloressigsäureaethylaether zu dem Aethyloxalsäurechlorid kommen könnte nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_3 \end{array} + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COCl \end{array} + 2HCl + CO_2 + CO.$$

Der Versuch misslang aber vollständig, indem die Oxalsäure sich zersetzte und das aus derselben gebildete Wasser den Trichloressigaether in Trichloressigsäure und Aethylalkohol spaltete.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_3 \end{array} + \begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CCl_3 \end{array} + C_2H_5.OH + CO_2 + CO.$$

---

1) Berl. Ber. **19** (1886) 845.

Die Hauptresultate dieser Arbeit sind demnach folgende:

I. Die homologen Alkyloxalsäuren entstehen gleichzeitig mit den entsprechenden neutralen Oxalaethern und lassen sich durch Destillation unter vermindertem Druck von denselben trennen. Ausserdem entstehen die Alkyloxalsäuren durch partielle Zersetzung der neutralen Aether mit Wasser. Die Isobutyl- und die Amyloxalsäure entstehen bei der Behandlung von entwässerter Oxalsäure mit den betreffenden Alkoholen ebenfalls, aber ihr Zersetzungspunkt liegt niedriger, wie ihr Siedepunkt, es gelang mir daher nicht, dieselben zu isoliren.

II. Die Alkyloxalsäuren sind stärkere Säuren als die Essigsäure und zersetzen daher essigsaure Salze.

III. Bei der Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf Alkyloxalaether ist das Resultat abhängig von dem als Lösungsmittel verwandten Alkohol, wie auch schon Köhler gefunden hatte, mit dessen Arbeit ich erst bekannt wurde, als ich meine Untersuchungen abgeschlossen hatte.

IV. Die homologen Phenyloxaminsäurealkylaether lassen sich ebenso leicht wie der schon früher dargestellte Aethylaether herstellen.

V. Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkyloxalaether wird ein Sauerstoffatom der Carbonylgruppe durch zwei Chloratome ersetzt unter Bildung von Dichlorglycolsäuredialkylaether und Phosphoroxychlorid.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1884 begonnen und im Sommersemester 1886 im chemischen Institut der Universität Bonn vollendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. A. Kekulé und Herrn Prof. Dr. R. Anschütz, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit unternommen wurde, sowie Herrn Prof. Dr. Wallach für die vielseitige Anregung, welche dieselben mir während der Zeit meines Studiums in Bonn zu Teil werden liessen, aufrichtig zu danken.